

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002237980

WPI Acc No: 1979-37172B/197920

Battery cathode based on carbon - contains sufficient reducing metal to reduce all cell materials more cathodic than active material

Patent Assignee: UNION CARBIDE CORP (UNIC)

Number of Countries: 011 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 871967	A	19790514				197920 B
GB 2007903	A	19790523				197921
DE 2848962	A	19790531				197923
DK 7805040	A	19790605				197926
<u>JP 54078434</u>	A	19790622				197931
BR 7807429	A	19790724				197932
FR 2408916	A	19790713				197934
<i>Car</i> <u>US 4163829</u>	A	19790807				197934
<u>CH 626470</u>	A	19811113				198152
DE 2848962	C	19820422				198217
CA 1122648	A	19820427				198220
GB 2007903	B	19820811				198232
JP 86058946	B	19861213				198702
IT 1100486	B	19850928				198704

Priority Applications (No Type Date): US 77851192 A 19771114

Abstract (Basic): BE 871967 A

Non aq. cell has a cathode which includes a dominant amt. of graphite or carbon, and a sufficient secondary amount of metallic reducing agent to reduce all cell materials more cathodic than the active material.

Pref. the reducing agent, selected from Zn, V, Mn, Cr, Fe, Cd, In, Sn, Pb, Zr, Ti, Li, Na, K, Mg, Al and Car is incorporated in the cathode or is physically distinct and in electronic and ionic contact with the cathode. The cathode active material is selected from CFx, V2O5, WO3, MoO3, oxides of Pb, oxides of Co, MnO2, oxides of Cu, CuS, CoS2, In2S5, FeS, Fe2S3, NiS, Ag2CrO4, AgPO4 and CuSO. The anode material is selected from Li, Na, K, Ca, Mg and their alloys. The preferred reducer is Zn in the form of powder, strip (opt. perforated) or mesh.

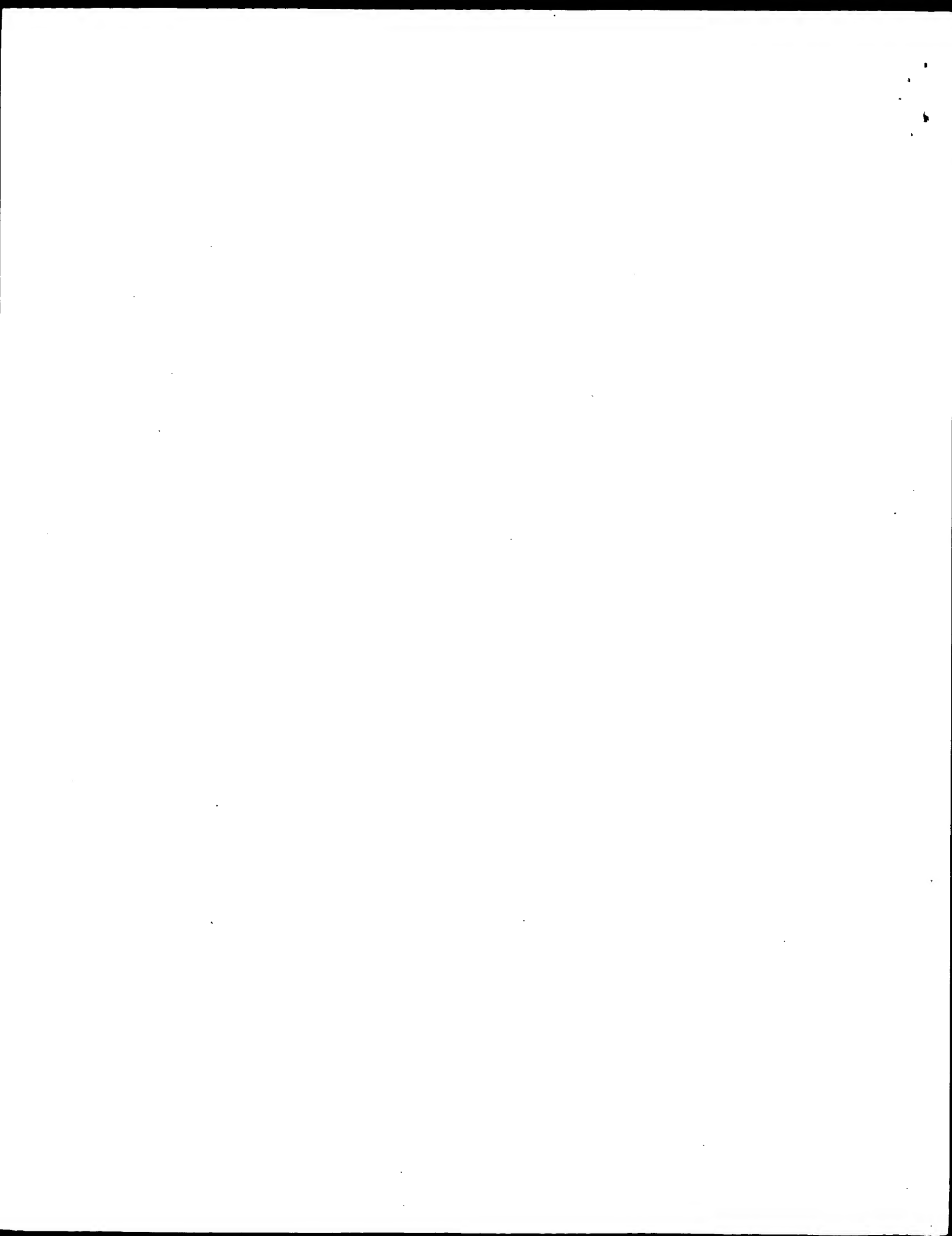
Title Terms: BATTERY; CATHODE; BASED; CARBON; CONTAIN; SUFFICIENT; REDUCE; METAL; REDUCE; CELL; MATERIAL; MORE; CATHODE; ACTIVE; MATERIAL

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Additional): C25B-000/00; H01M-004/62; H01M-006/16

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01B



⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54-78434

⑫Int. Cl.³

識別記号

⑬日本分類

庁内整理番号

⑭公開 昭和54年(1979)6月22日

H 01 M 4/36

57 A 0

7354-5H

6821-5H

発明の数 1

審査請求 未請求

H 01 M 6/16

(全 9 頁)

⑮非水性電池の固体正極用金属性還元添加物

ーブランド・オーバールック・
ロード2916

⑯特 願 昭53-139769

⑰出 願 人 ユニオン・カーバイド・コーポ
レーション

⑱出 願 昭53(1978)11月13日

優先権主張 ⑲1977年11月14日⑳米国(US)

アメリカ合衆国ニューヨーク州
ニューヨーク・パーク・アベニ
ユ270

㉑851192

㉒発 明 者 マービン・リー・クローネンバ
ーグ

㉓代 理 人 弁理士 猪股清 外2名

アメリカ合衆国オハイオ州クリ

明 細 書

発明の名称

非水性電池の固体正極用金属性還元添加物

特許請求の範囲

1. 負極と、電解液と、固体正極とを有し、上
記正極が相当量の炭素および(または)炭素と少
量の金属性還元剤とを含み、上記金属性還元剤が、
上記炭素に対して活性正極材料よりもより正極性
である本電池中のどのような材料をも還元するに
十分である非水性電池。

2. 上記金属性還元剤が上記正極内全体に配込
されている特許請求の範囲第1項記載の非水性電
池。

3. 上記金属性還元剤が上記正極と電気的およびイ
オン的に接触する別個の材料である特許請求
の範囲第1項記載の非水性電池。

4. 上記金属性還元剤が亜鉛、バナジウム、マ
ンガン、クロム、鉄、カドミウム、インジウム、

銅、鉛、ジルコニウム、チタン、リチウム、ナト
リウム、カリウム、マグネシウム、アルミニウム、
およびカルシウムよりなる群から選ばれる特許請
求の範囲第1項記載の非水性電池。

5. 上記正極活性材料が CP_x 、 V_2O_5 、 WO_3 、
 MnO_2 、無水酸、無水コバルト、 MnO_2 、水酸化、
 CuS 、 CO_2 、 In_2S_3 、硫化鉛、 NiS 、 AP_2CrO_4 、
 Ag_2PO_4 、および $CuSO_4$ よりなる群から選ばれ、
かつ上記負極がリチウム、ナトリウム、カリウム、
カルシウム、マグネシウム、およびそれらの合金
よりなる群から選ばれる特許請求の範囲第1項記
載の非水性電池。

6. 上記金属性還元剤が亜鉛粉末である特許請
求の範囲第5項記載の非水性電池。

7. 上記金属性還元剤が亜鉛ストリップである
特許請求の範囲第5項記載の非水性電池。

8. 上記亜鉛ストリップが穿孔されている特許
請求の範囲第7項記載の非水性電池。

9. 上記金属性還元剤が亜鉛スクリーンである
特許請求の範囲第5項記載の非水性電池。

/字訂正

発明の詳細な説明

本発明は、相当量の活性正極材料と、少量の黒鉛および（または）炭素と、少量の亜鉛のような金属性還元剤を含む正極（カソード）を有し、上記金属性還元剤は、本電池の動作する負極（アノード）に対して上記活性の正極材料よりもさらに正極性（cathodic）（陽極性（positive））である電池内に存在するすべての材料を還元するに十分な還元性を有する非水性の電池に関する。

高エネルギー電池系の開発には、希望の電気化学的特性をもつ電解液と、例えばリチウム、カルシウム、ナトリウム等のような高電圧に活性を有する負極材料との融和性と、例えば FeS_2 、 Co_3O_4 、 PbO_2 等のような高エネルギー密度正極材料の有効な使用とが必要である。

このような電池系では負極材料は水と化学反応を生じるに十分な活性を有するため水性の電解液は使用できない。すなわち、このような高電圧反応性をもつ負極と高エネルギー密度正極との使用により高エネルギー密度をうるために、非水性の

電解液系を使用することが必要である。

補聴器、時計、計算器等のようなトランジスタ化された装置に対する電池または蓄電池の適用において、これら装置の適当な動作のためにその電池はほぼ単一の放電電圧をもたねばならない。しかしながら、黒鉛および（または）炭素のような導電性添加物を含む正極性活性物質を使用する非水性電池の多くのものにおいて、それが当初放電される時高電圧を示し、ある時間が経たした後においてのみそれは低位の放電電圧レベルで動作するようになることが見出されている。このような電池において期待される動作放電電圧レベルに到達するに要する時間は通常負荷を流す放電率に、従つてその電池が貯電する状態に依存し、それは数時間から数日にもおよびることがある。このような現象はその適当な動作のためにはほぼ一定電圧の電流を必要とするような電子装置に使用される場合著しい欠点となる。このような影響のあるものにおいて予期される動作電圧を相当に超過する上記初期放電電圧はその装置の電子部品に重大

な故障を生ぜしめるかも知れない。

希望の動作電圧レベルに達する前に高電圧を示す電池から装置部品を保護するための1つの試みはこの影響の主要成分を保護するため追加の電子回路を附加するにあり、これは単に複雑を高めるばかりでなく、この負極回路の存在のために装置の容積を増大する。また小型化が要求される電池装置においてはより小型な給電用電池をうる必要が望まれる。

非水性電池の蓄電中えられる上記初期の高電圧を軽減あるいは除去するために、米国特許第4,018,970号はこれらの電池の正極中導電材料として通常使用される黒鉛あるいは炭素を除き、他の電子導体により置換することを提案している。上記米国特許はまた電解液の上述の分解と関連して上述の電子導体がある高電圧を有し、従つて上記分解が正の活性材料の還元電位よりも低い電位でのみ生じる場合、正の活性材料の還元がその電極を上記分解が生じるには余りに高い電位に維持するため、電解液の分解は正の活性材料の放電以前には生じえないことを暗示している。かくて上記米国特許は基本的に通常正極中に使用された黒鉛および（または）炭素よりなる通常の導電材料が除去されねばならぬことをしめしている。

本発明の第1の目的は従つて、活性正極材料と、黒鉛および（または）炭素よりなる導電材料、および電池の当初の放電中通常示される初期高電圧を有効に除去しうる金属性還元剤の少量とよりなる正極をもつた非水性電池を提供することである。

本発明の第2の目的は正極の導電性を改善するために黒鉛および（または）炭素添加物を含む正極を使用するに替らず、放電中にほぼ単一の出力電圧を示す非水性電池を提供することである。

本発明の第3の目的は活性正極材料と、黒鉛および（または）炭素と、正極中にあるいは正極と電気的あるいはイオンのに接触するよう設けられた金属性還元剤とよりなる正極を使用し、従つて電池の初期の放電中にほぼ単一放電電圧を示す非水性電池を提供することである。

本発明の第4の目的は、少量の黒鉛および（ま

たけ)炭素と金属性還元剤とを含む FeS_2 正極を使用し、これにより極限値一の放電圧がえられる非水性のリチウム電池を供給することである。

本発明は基本的に、負極と電解液と固体正極とを有し、上記固体正極が、炭素の結晶正極性材料と、少量の炭素および(または)炭素と、少量の金属性還元剤よりなり、上記金属性還元剤が負極に対して上記炭素正極材料よりもより正極性(酸化性)の電極内のすべての材料を還元するに十分である非水性の電池に関するものである。

正極に加えられる上記金属性還元剤の量は、この電池内の材料であつて上記電極負極に対して、上記電極活性正極材料よりもさらに正極性である材料を完全に還元するに充分でなければならない。通常上記正極混合物(活性正極材料、導電材料、およびもし要すれば結合剤よりなる)の重量の約1から20重量%、より望ましくは約2から4重量%が多くの場合適當である。上記正極中の炭素および(または)炭素を基準にすると、上記金属性還元剤の上記炭素および(または)炭素の重量の

によりえられる電位の約0.3V以内ならば、すなわち、上記炭素正極材料よりも高い値でかつ電極の負極に対して炭素および(または)炭素材料上の酸素含有物質がえられる電位よりも低い値にすれば上述の条件は達成される。

例えばリチウム/ FeS_2 非水性電池系において、低電流放電時における上記電位は約1.8Vであり、リチウム-酸素含有物質の電位は約3.0Vである。この場合還元剤のリチウムに対する電位が1.5Vより正であるが3.0Vよりも低い値にあれば、この還元剤は酸素含有物質を含む FeS_2 正極混合物に加えられ、これにより酸素含有物質が還元せしめられると共に、 FeS_2 はもし還元されたとしてもその量は極めて僅かである。さらにまた電極の電極負極に対して炭素正極材料よりも低い電位を有する、導電すれば炭素正極材料に対して負性である、金属性還元剤はそれが加えられる量が正極活性材料の10%以上を還元するに充分でない限り、より望ましくは5%以上を還元するに十分な量でない限り本発明により使用しえられる。

約10から100%、より望ましくは約20%に相当する量が添加しえられる。

炭素によつて拘束されること付留まいが、電極材料の炭素および(または)炭素が非水性電池の固体正極に対する添加剤として使用される場合、この炭素および(または)炭素はその表面に少量の酸素または酸素を含む化合物を通常吸着しており、これらが炭素の負極に対し高い开路電圧を示すように思われる。上記炭素含有物質物質はまた熱分解のクローン反応を示し、この物質が還元されてしまうまで上記電池の初期放電電圧はその通常の動作電圧よりも高い値を示すように思われる。固体正極を使用する非水性電池の初期放電中示される上記望ましく高め電圧レベルは炭素および(または)炭素上の含酸素物質と反応する金属性還元剤を添加することにより除去しうる。この金属性還元剤の添加量は上記炭素正極材料と炭素に反応しないが上記炭素含有物質を完全に還元するに充分でなければならない。

もしも上記金属性還元剤の電位が炭素正極材料

従つて本発明により、電子的導電体として炭素および(または)炭素を固体正極混合物の構成に使用しながら、このような電子導電体を使用した従来の非水性電池の初期放電中に認められた高電圧レベルが除去しえられる。かくて本発明により、還元剤または電極負極が、電池内に存在しうる望ましく高め正極材料のみを十分に還元する目的で電池の正極中に含有せしめられ、これにより狭い出力範囲範囲で放電しうる電池が有効に実現しえられる。

金属性還元剤は正極の形成中混合物として使用されてもよく、あるいはまたそれは正極と接触して配位されてもよい。すなわち、金属性還元剤はそれが物理的にあるいはイオン的に正極と接触している限り任意の異なった形態、例えば粉、微粉、金属スクリーン、金属箔、多孔性材料の形で使用しえられる。金属性還元剤の選択は電池の負極に対する電池の炭素正極材料の電位に依存して行われる。例えば、希めはリチウム/ FeS_2 非水性電池に対しては満足すべきものであるが、リチウム

／ Ag_2O 非水性電池に対しては適当でなく、後者の場合、より正極性でない（負性の）金属性還元剤、例えば銅または鉛が用いられてもよい。かくて特定の非水性電解液および負極／正極系に対しある一定のE.M.F.が決定されると、どのような金属性還元剤が本発明において使用しえられるかが正確かつ容易に決定される。

第1表は、リチウム非水性電池系中使用される種々の活性正極材料に対し、金属性還元剤として作用する金属添加物を選択するための戦略的な示唆を与える。これらは単なる予想であり、その結果は選ばれた電解液により部分変化する。

第1表		
活性正極材料	動作電圧の 電極電位	適当な電位範囲 内にある通常の金属
FeS_2, CdO	1.8	V, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, In, Sn, Pb
Bi_2O_3	1.7	同上
CuO, CoS, Pb_2O_4	1.6	同上

うな金属硫化物；金属硫化物例えば CuS 、 CoS_2 、 In_2S_3 、硫化鉄（例えば FeS 、 FeS_2 ）、 NiS ；金属クロム酸塩例えば Ag_2CrO_4 ；金属リン酸塩例えば Ag_3PO_4 ；および金属硫酸塩例えば $CuSO_4$ が含まれる。

本発明による非水性電池に使用しうる高度に活性を有する負極は消耗金属であり、アルミニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびアルカリ金属またはアルカリ土類金属相互間およびそれらと他の金属との合金を含む。

本明細書および特許請求の範囲中で使用される合金なる語は混合物、リチウム-マグネシウムの合金なる語は固溶体、およびリチウムモノアルミナイドのような金属間化合物を含む。より望ましい負極材料はリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、およびそれらの合金である。これらの中リチウムは最良のもので、それは活性を有し、従つて容易に電池中に溶込まれ、また適当な負極材料中で最高のエネルギー-対重量比をもっている。

In_2S_3, PbS	1.4	特開 昭54-78434 (4) Zr, V, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, In, Sn, Pb
Co_3O_4	1.3	Ti, Zr, V, Mn, Zn Cr, Fe, Cd, In, Sn, Pb
Ag_2O	2.2	Cr, Fe, Cd, In, Sn, Pb

・リチウムに対する値

本発明に使用しうる金属性還元剤は亜鉛、バナジウム、マンガン、クロム、鉄、カドミウム、インジウム、銅、鉛、ジルコニウム、およびチタンからなる群から選択しえられる。さらに使用される還元剤の量が任意に制限されるならばより活性を有する金属性還元剤、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アルミニウム、あるいはカルシウムが使用しえられる。

本発明による非水性電池系において、適当な活性正極材料として OPx ； V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 、硫酸化物（例えば、 Pb_2O_4 および PbO ）、酸化コバルト、 MnO_2 、銅酸化物（例えば CuO ）等のよ

この非水性電池において、単独にあるいは他の1種あるいはそれ以上の溶媒と混合して電解液の調製に使用しえられる有機溶媒には次のような化合物が含まれる。

アルキレンニトリル

例えばクロトニトリル

（液体領域-51.1℃から120℃まで）

トリアルキルボレート

例えばトリメチルボレート、 $(CH_3O)_3B$ 、

（液体領域-29.3℃から67℃まで）

テトラアルキルシリケート

例えばテトラメチルシリケート $(CH_3O)_4Si$ 、

（沸点121℃）

ニトロアルカン

例えばニトロメタン CH_3NO_2 （液体領域

-17℃から100.8℃）

アルキルニトリル

例えばアセトニトリル CH_3CN （液体領域

-45℃から81.6℃まで）

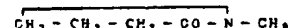
ジアルキルアミド

例えばジメチルホルムアミド $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

(液体領域 -60.4°C から 149°C まで)

ラクタム

例えば N-メチルピロリドン



(液体領域 -16°C から 202°C まで)

モノカルボン酸エステル

例えばエチルアセテート

(液体領域 -83.6°C から 77.06°C)

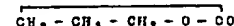
オルトエステル

例えばトリメチルオルトフオーメート



ラクトン

例えば γ-ブチロラクトン



(液体領域 -42°C から 206°C まで)

ジアルキルカルボネート

例えばジメチルカルボネート $\text{OC}(\text{OCH}_3)_2$

(液体領域 2°C から 90°C まで)

アルキレンカルボネート

例えばベンゾイルクロライド

(液体領域 0°C から 197°C)

ベンゾイルブロマイド

(液体領域 -24°C から 218°C)

芳香族カルボン酸ハライド

例えばベンゼンスルホニル・クロライド (液体領域 14.5°C から 215°C まで)

芳香族ホスホン酸ジハライド

例えばベンゼン・ホスホニルジクロライド

(沸点 258°C)

芳香族チオホスホン酸ジハライド

例えばベンゼン・チオホスホニル・ジクロライド (50°C における沸点 124°C)

脂肪族スルホン

例えばスルホレーン



3-メチルスルホレーン (沸点 -1°C)

アルキルスルホン酸ハライド

例えばメタンスルホニルクロライド (沸点 161°C)

例えばプロピレンカルボネート



(液体領域 -48°C から 242°C まで)

モノエーテル

例えばジエチルエーテル

(液体領域 -116°C から 34.5°C まで)

ポリエーテル

例えば 1,1-および 1,2-ジメトキシエタン

タン

(液体領域 -118.2°C から 64.5°C および

-58°C から 83°C まで)

環状エーテル

例えばテトラヒドロフラン

(液体領域 -65°C から 67°C まで)

1,3-ジオクソラン

(液体領域 -95°C から 78°C まで)

ニトロ芳香族化合物

例えばニトロベンゼン

(液体領域 5.7°C から 210.8°C)

芳香族カルボン酸ハライド

アルキルカルボン酸ハライド

例えばアセチルクロライド (液体領域 -112

°C から 50.9°C)

アセチルブロマイド

(液体領域 -91°C から 76°C まで)

プロピオニルクロライド

(液体領域 -44°C から 80°C まで)

脂肪族炭素環式化合物

例えばテトラヒドロチオフェン (液体領域

-96°C から 121°C)

3-メチル-2-オキサゾリドン

(沸点 15.9°C)

ジアルキルスルファミン酸ハライド

例えばジメチル・スルファミルクロライド

(16°C における沸点 80°C)

アルキルハロスルホネート

例えばエチルクロスルホネート (沸点 181

°C)

不飽和炭素環式カルボン酸ハライド

例えば 2-フロイルクロライド (液体領域

-2℃から173℃)

五員不飽和複素環式化合物

例えば3,5-ジメチルイソキサゾール(沸点140℃)

1-メチルピロール(沸点114℃)

2,4-ジメチルチアゾール(沸点144℃)

フラン(液体領域-85.65から31.36℃)

二塩基性カルボン酸エステルおよび(または)ハライド

例えばエチルオキサリクロライド(沸点135℃)

混合されたアベキルスルホン酸ハライドとカルボン酸ハライド

例えばクロロスルホンジアセチルクロライド(沸点100℃にて98℃)

ジアルキルスルホキシド

例えばジメチルスルホキシド(液体領域18.4℃から189℃まで)

ジアルキルサルフェート

例えばジメチルサルフェート(液体領域

-31.75℃から188.5℃まで)

ジアルキルサルファイト

例えばジメチルサルファイト(沸点126℃)

アルキレンサルファイト

例えばエチレングリコールサルファイト

(液体領域-11℃から173℃)

ハロゲン化アルカン

例えばメチレンクロライド

(液体領域-95℃から40℃)

1,3-ジクロロプロパン

(液体領域-99.5℃から120.4℃)

上述中望ましい溶媒はスルホレン、クロトニトリル、ニトロベンゼン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオクソラン、3-メチル-2-オキサゾリドン、プロピレンまたは炭酸エチレン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト、ジメチルサルファイト、ジメチルスルホキシド、および1,1-および1,2-ジメトキシエタンである。これら望ましい溶媒中最良の溶媒は3-メチル-2-オキサゾリドン、プロピレンま

たはエチレンカルボネート、1,2-ジメトキシエタン、および1,3-ジオクソランである。その理由はこれらは電池の成分に対して化学的に不活性で、広い液体領域を有し、特に陰極材料の高効率利用を許容するからである。

本発明に用いられるイオン化溶質は単一あるいはそれ以上の溶媒中に溶解されたときイオンの導電性の溶液を作る塩または酸またはそれらの混合物、例えば LiCF_3SO_3 または LiClO_4 であってもよい。望ましい溶質としては無機または有機のルイス酸と無機のイオン化しうる塩との錯体である。使用上必要な特性としては只これらの塩が、それが単独塩あるいは錯塩であることに無関係に、使用された単一あるいは複数の溶媒と溶解性があり、それらが十分にイオンの導電性のある溶液を作ることである。酸および塩基に關するルイスのあるいは電子的な考えに従えば、活性水素を有しない多くの物質が酸として、すなわち電子対の受取物質として作用しうる。この基本的な考えは化学文献(フランクリン研究所ジャーナル、

226巻、1938年7-12月号、293-313頁、ルイス論文集)に記載されている。

上記錯体がある溶媒中で行う反応機構についての提案は米国特許第3,542,602号中に記載され、その中でルイス酸と塩基しうる塩との間の錯塩あるいは錯塩はある実在物を生じ、この実在物はその組成成分単独の場合よりも安定であることが述べられている。

本発明に使用されるに關した代表的なルイス酸は弗化アルミニウム、臭化アルミニウム、砒化アルミニウム、五塩化アンチモン、四塩化ジルコニウム、五塩化リン、弗化硼素、砒化硼素、および臭化硼素を含む。

これらルイス酸と結合されて用いられるイオン化しうる塩は、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、砒化リチウム、弗化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、弗化カリ、塩化カリ、および臭化カリを含む。

本発明に使用される陰離子は化学的に不活性で、この電池システム中で不溶で、かつ多孔性を有し

て電解液をそれを通じて流しこめ電池の陰極と接触せしめ、これにより電池の陰極と陽極との間にイオン伝導経路を維持するにある。

電池の容器またはハウジングは不銹鋼、鉄、ニッケル、ニッケル鍍金した銅、その他、電極材料と接触して腐蝕その他の劣化を生じない電極材料から作られていてもよい。

カバーおよび缶の間の密封材は電池成分の存在に安定でなければならず、それはポリテトラフルオロエチレン（例えばテフロン）、弗化エチレン-プロピレン（例えば FEP）、FEP とのエチレン共重合体（例えば Tefzel）、クロトリフルオロエチレン（例えば Kel-F）、高度化アルコキシ重合体（例えば PFA）、テトラフルオロエチレン（TFE）、ポリビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン等のような材料から選ばれてもよい。

例 1

深い凹所を有する金属蓋板を使用し、この凹所中に電池の成分が収められ、その上に金属製の器

を被せ、しかしながらそれが約 1.2 V の静電出力電圧にまで付く迄に約 4 時間待たされた。これにより電池の陰極に炭素を加えることによりその初期放電期間中高電圧を示すことが明かとなり、この高電圧は前述のようにこの電池を電圧として使用する電子器械のあるものに取つては有害であつた。

0.5 g の金属蓋板が上述の FeS_2 、カーボンブラック混合物に（この混合物の約 20 重量 %）加えられた以外は上記と同様な成分を用いて早期放電が作られた。この電池は 1.2 mA の放電電流で放電され 2.2 V を示し、その後約 1.5 時間以内に上記放電電圧は約 1.5 V のほぼ単一電位電圧に低下し、この電圧は残余の放電中維持された。上記試験の結果、導電性材料としての炭素の存在下に金属性還元剤として亜鉛粉末を添加することにより、その放電中はほぼ単一電位を示す電池を作ることがわかつた。

金属性還元剤として鉄および錫が用いられた以外上記と同様にして更に 3 種の電池が作られた。

1.2 mA の放電電流において、錫が金属性還元

いがかぶせられて上記電池を閉止することにより平均の電池が作られた。

上記電池の成分は 5 ml のリチウム炭酸物と； FeS_2 3 g よりなる正極と；40 g のジオクソラン 30 g のジメトキシエタン、およびジメチルイソクサゾルの混合物を含む 30 g の 3-メチル-2-オクサゾリドン中 1 モルの $LiOP_2FO_3$ よりなる電解液と；ニッケルのスクリーンよりなる正極コレクタと；不導ポリプロピレン内蔵板とよりなつていた。

1.2 mA の放電下に本電池は 1.8 V の出力電圧を示し、ついで約 15 分以内に約 1.4 V の単一出力電圧に低下してそれ以後この電圧で放電が続けられた。この種の電池は低放電電流下に良好に動作するが、それは高内阻抵抗を有するためその高放電電流あるいは高パルス放電状態での動作が著るしく劣化せしめられた。

2.25 g の FeS_2 と共に 0.25 g のカーボンブラックを添加して静電の放電率を増加した以外は上述と同様な電池が作られた。この電池が上述と同様に放電され、1.2 mA の放電下に 2.8 V を示し

期として用いられた電池は当初 2.2 V の放電電圧を示し、ついで約 2 時間後に約 1.45 V にまで低下せしめられ、この電圧で放電が続けられ、また金属性還元剤として鉄が用いられた電池は当初 2.6 V の放電電圧を示し、ついで約 4 時間後に 1.5 V にまで低下せしめられこの電圧で残余の放電が続けられた。これにより 3 種の金属性還元剤が用いられた電池中、亜鉛が用いられた電池が最良であり、錫が用いられた電池がそれに続き、鉄を用いた電池は最悪であつた。

例 2

活性正極材料として FeS_2 の代りに CuO が用いられ、金属性還元剤として亜鉛が用いられた以外は例 1 と同様にして電池が作られた。

このように作られた電池は 1.2 mA 放電電流で放電された。炭素導電材料と組合せて金属性還元剤を用いる上記電池は非導電材料を金属性還元剤なしに用いた電池に比して著るしく低い初期放電電圧を示した。この例はまた電池の陽極と接触する金属性還元剤を設けることにより、放電の初期

に通常生じる高放電電圧がほぼ除去しえられることを示す。

例 3

Li / FeS_2 電池を用いて3種の小型ボタン電池が作られた。これら電池は1.13 cm 直径と0.40 cm の高さをもつていた。この電池はリチウム円盤と、第2表に示す組成の FeS_2 陽極と、ポリプロピレンの隔膜と、例1に用いたと同様な電解液とよりなつていた。第2表に示される3種の陽極を作用し、各極が夫々3個よりなる電池は35℃ (95°F) において150 mA の負荷を通じて放電された。これら各種夫々3個の電池の平均放電電圧が第1図にプロットされ、この内曲線Aは陽極Aを使用する電池に、曲線Bは陽極Bを使用する電池に、曲線Cは陽極Cを使用する電池に対応する。これら3つの曲線を比較すると、金属性還元剤を使用せず炭素または黒鉛を使用する電池が従来示した高初期放電電圧が、金属性還元剤の含有により有効に除去しえられたことがわかる。

使用する3種の電池の平均出力電圧対時間特性が第2図の曲線Aとしてプロットされ、一方陽極Bを使用する3個の電池の平均出力電圧対時間特性が第2図の曲線Bとしてプロットされている。これら2つの曲線を比較することにより明らかなように、金属性還元剤を用いず炭素および黒鉛を陽極に使用した電池に示される初期高放電電圧は、金属性還元剤として使用しえられる亜鉛スクリーンの添加により有効に除去される。

第2表

陽極の組成 (重量%)

	陽極 A	陽極 B
FeS_2	82.0	82.0
炭素	5.0	5.0
黒鉛	6.5	6.5
ステールウール	0.5	0.5
亜鉛スクリーン	---	アリ。
結合剤 (テフロン + 乳化剤)	6.0	6.0
	100.0	100.0

第2表

陽極の組成 (重量%)

	陽極 A	陽極 B	陽極 C
FeS_2	84.36	85.00	85.00
黒鉛	---	7.99	5.99
炭素	8.58	---	---
亜鉛粉末	---	---	2.00
結合剤 (テフロン + 乳化剤)	7.06	7.01	7.01
	100.00	100.00	100.00

・ポリテトラフルオロエチレンの商品名

例 4

下記の第3表に示す陽極Aを用いたもの3個と陽極Bを用いたもの2個よりなる小型リチウムボタン電池が作られた。これら電池の他の成分は例3の組合と同様であつた。陽極Bを用いる2個の電池中において、隔膜の底と陽極との間の界面に拡大された亜鉛スクリーンが設けられた。これら電池はついで35℃ (95°F) において150 mA の負荷を通じて放電せしめられた。陽極Aを

・亜鉛スクリーンの厚さは陽極混合物の重量の約10%

・ポリテトラフルオロエチレンの商品名

第3表

第4表に示される陽極AおよびBを用いて夫々3個の電池が例4と同様の成分を用いて作られた。これらの電池は35℃ (95°F) において150 mA の負荷を通じて放電された。陽極Aを用いる3個の電池の平均出力電圧対時間特性が第3図の曲線Aとしてプロットされ、一方陽極Bを用いる3個の電池の平均出力電圧対時間特性が第3図の曲線Bとしてプロットされる。これら2つの曲線の比較から、金属性還元剤を使用せず炭素および黒鉛のみを使用する電池により示された高初期放電電圧が、金属性還元剤として亜鉛スクリーンを加えることにより有効に除去しえたことが明らかである。

りもより顕著性であることである。

第4表

第1項の組成(重量%)

	第1項 A	第1項 B
CuO	91.03	82.0
炭素	4.92	10.0
亜鉛スクリーン	----	アリ。
結合剤(チフロン ・・乳剤)	4.04	8.0
	100.00	100.0

・亜鉛スクリーンの重量は陽極混合物重量の約10%

・・ポリテトラフルオロエチレンの商品名

図面の簡単な説明

第1図から第3図までは種々の組成のボタン型電池と本発明による種々の組成のボタン型電池との放電特性を比較するグラフである。

出願人代理人 第 新 社

上述されたように、本発明による金属性元素は電池の陽極中に納められていてもよく、あるいはそれらが電気的およびイオンの陽極と反応せしめられる陽極、陰極、被覆、その他の形態の分離した材料として使用されてもよい。必要なことは金属性元素が電池中特に陽極中に存在し、それが電池の陽極陽極に際して電池の陽極陽極材料より

